


**Patent number:** DE10058712  
**Publication date:** 2002-06-06  
**Inventor:** FUDER FRANZ (DE)  
**Applicant:** VEBA OIL REFINING & PETROCHEMI (DE)  
**Classification:**  
**- international:** **C10C3/02; C10G29/02; D01F9/14; C10C3/00; C10G29/00; D01F9/14;** (IPC1-7): C10G29/02; C01B31/02; C07C7/04; C07C7/148; C07C9/00; C07C15/00; C10C3/00; C10G7/00; C10L1/10; D01F9/145; H01B1/04  
**- european:** C10C3/02A; C10G29/02; D01F9/14; H01M4/96  
**Application number:** DE20001058712 20001125  
**Priority number(s):** DE20001058712 20001125

**Also published as:**

 WO0242395 (A1)

**Report a data error here**

#### **Abstract of DE10058712**

The invention relates to a method for treating aromatic residues by means of elemental sulphur, whereby the aromatic residues react with the added elemental sulphur forming H<sub>2</sub>S. The invention also relates to products of said method in the form of mineral oil based pitch having a softening point of > 150 DEG C, and a Conradson carbon residue of > 50 % in addition to a distillate containing aromatics with 1 - 3 cores, and the use thereof. The mineral oil based pitch can be used to produce graphite fibres, carbon material, additives for bitumen and carbon electrodes. The distillate can be used as an additive for fuel or in the production of n-paraffin.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 58 712 A 1**

⑦① Aktenzeichen: 100 58 712.7  
⑦② Anmeldetag: 25. 11. 2000  
⑦③ Offenlegungstag: 6. 6. 2002

⑤① Int. Cl.7:  
**C 10 G 29/02**  
C 10 G 7/00  
C 10 C 3/00  
C 10 L 1/10  
C 07 C 7/148  
C 07 C 7/04  
C 07 C 15/00  
C 07 C 9/00  
H 01 B 1/04  
C 01 B 31/02  
D 01 F 9/145

**DE 100 58 712 A 1**

⑦① Anmelder:  
Veba Oil Refining & Petrochemicals GmbH, 45896  
Gelsenkirchen, DE

⑦④ Vertreter:  
Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner,  
Patentanwälte, 51491 Overath

⑦② Erfinder:  
Fuder, Franz, 46236 Bottrop, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Aufarbeitung von aromatischen Rückständen mittels Schwefel

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von aromatischen Rückständen mittels elementarem Schwefel, sowie die Produkte des Verfahrens in Form von mineralölstämmigem Pech und einem Destillat und deren Verwendungen.

**DE 100 58 712 A 1**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von aromatischen Rückständen mittels elementarem Schwefel, sowie die Produkte des Verfahrens in Form von mineralölstämmigem Pech und einem Destillat und deren Verwendungen.

[0002] Bei der Raffinierung von Erdöl fallen hocharomatische schwere Rückstände an. Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Aufarbeitung dieser Rückstände. Ein Produkt des Verfahrens ist hochwertiges Pech, das zur Herstellung von Graphitfasern, Kohlenstoffelektroden und Zusätzen für Bitumen weiter verarbeitet werden kann. Das Verfahren stellt ein synthetisches Pech auf Mineralölbasis her. Die bisherigen Pecher stammen aus Kokereien und sind aufgrund der hohen Gehalten an polycyclischen Aromaten gesundheitsschädlich. Die Pecher auf Mineralölbasis haben einen deutlich geringeren Gehalt an polycyclischen Aromaten und sind aufgrund dieser Tatsache bedeutend umweltfreundlicher und dadurch sicherer zu verarbeiten.

[0003] Zunächst soll die Bedeutung der Eigenschaften des Ausgangsmaterials für diese weiteren Produkte dargestellt werden.

[0004] Zur Herstellung von Graphitfasern auf Basis von Pechen müssen diese Pecher verspinbar sein und die versponnenen Fasern müssen für die anschließende Carbonisierung stabilisiert werden, damit ihre Formstabilität erhalten bleibt. Die Pecher auf Mineralölbasis haben in der Regel jedoch einen zu niedrigen Erweichungspunkt, so dass ihre Struktur während des Stabilisierungsschrittes, beispielsweise bei 250°C, zerstört wird. Daher muss das Ausgangsmaterial zunächst vorbehandelt werden, um diesen Erweichungspunkt so weit hinaufzusetzen, dass die Struktur der Fasern bei der Stabilisierungstemperatur nicht zerstört wird. Durch die Behandlung mit Schwefel wird der Erweichungspunkt und der Koksrückstand auf Werte angehoben, die die Verarbeitung analog zu Steinkohleteerpechen zulässt.

[0005] So beschreiben die Autoren Fitzer und Liu in der Veröffentlichung "The fabrication of isotropic carbon fibers based on pitches containing additives" (High Temperatures – High Pressures, 1990, Volume 22, Seiten 569 bis 578) ein Verfahren zur Erhöhung des Erweichungspunktes von Petrolpechen und Steinkohleteerpechen mit Hilfe von Zusätzen wie Schwefel, Chloranil, Hexachlorbenzol und Alizarin, wobei die Pecher mit den Zusätzen erhitzt werden. In dem Dokument zeigt sich elementarer Schwefel als besonders geeignet, den Erweichungspunkt der Pecher von 80°C bzw. 115°C auf Werte von 260 bis 300°C anzuheben. Bei der Reaktion mit elementarem Schwefel entsteht Schwefelwasserstoff. Weiterhin wird die Verspinbarkeit dieser so vorbehandelten Pecher zu Graphitfasern beschrieben. Die Verwendung von Schwefel bewirkt die Kondensation von Aromaten zu Asphaltene. Die Asphaltene können dann zu Grünfasern versponnen und anschließend durch Carbonisierung in Graphitfasern umgewandelt werden.

[0006] Im weiteren Stand der Technik werden zur Vorbehandlung der Pecher Verfahren angewandt, wobei Lewis Säuren wie  $\text{BF}_3$  und  $\text{AlCl}_3$  als Zusätze verwendet werden. Der Nachteil der bei den oben erwähnten Verfahren verwendeten Zusätzen ist, dass diese außer Schwefel entweder stark toxisch sind, oder schwer zu verarbeiten sind.

[0007] Andere Methoden des Standes der Technik sind rein thermische Verfahren, wobei keinerlei Zusätze verwendet werden. Nachteilig hierbei ist jedoch, dass die Aromaten nur zu einem kleineren Teil umgesetzt werden können.

[0008] Das kanadische Patent CA 1,083,063 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Bitumen und Asphalt. Bei dem beschriebenen Verfahren werden unter anderem aromatische Kohlenwasserstoffrückstände mit mindestens 5 Gew.-% elementarem Schwefel bei einer Temperatur im Bereich von 180°C bis zu 20°C unter der Siedetemperatur des Ausgangsmaterials bei dem gegebenen Reaktionsdruck umgesetzt. Bei der Reaktion entsteht Schwefelwasserstoff. Das Produkt kann 20 bis 30 Gew.-% chemisch gebundenen Schwefel in Form von Polysulfiden enthalten.

[0009] In der Elektrodenindustrie werden zur Herstellung von Kohlenstoffelektroden zu 99% Steinkohleteerpeche eingesetzt. Der Nachteil hierbei ist, dass Steinkohleteerpeche einen hohen Gehalt an polycyclischen Aromaten aufweisen. Beim Petrolpech liegt dieser Gehalt um einen Faktor 10 000 geringer.

[0010] Der vorliegenden Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Aufarbeitung von aromatischen Rückständen bereitzustellen, und geeignete Zwischenprodukte zur Herstellung von Graphitelektroden, Graphitfasern und Zusätzen für Bitumen zu liefern und gleichzeitig ein weiteres Wertprodukt herzustellen.

[0011] Die technische Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Aufarbeitung von aromatischen Rückständen mittels elementarem Schwefel, wobei die aromatischen Rückstände mit dem zugesetzten elementaren Schwefel unter Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$  reagieren und mindestens die folgenden Fraktionen entstehen:

- a) Rückstand mit einem Erweichungspunkt > 100°C und einem Conradson-Carbon-Rückstand von > 50 Gew.-%,
- b) Destillat enthaltend Aromaten mit 1 bis 3 Kernen.

[0012] In einem bevorzugten Verfahren wird das Destillat durch den in der Reaktion gebildeten Schwefelwasserstoff ausgetrieben.

[0013] Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt zunächst darin, dass zwei hochwertige Produkte erhalten werden. Das bei Raumtemperatur flüssige Destillat kann nach einer normalen Entschwefelung als Kraftstoffkomponente verwendet werden. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass bei dem Verfahren kaum toxische polycyclische Aromaten entstehen, wie sie in den steinkohlestämmigen Produkten enthalten sind. Daher kann das mineralölstämmige Produkt (Fraktion a) die steinkohlestämmigen Pecher ersetzen, welche zur Herstellung von Kohlenstoffprodukten wie Kohlenstofffasern und Graphitelektroden verwendet werden.

[0014] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren laufen folgende Prozesse ab: elementarer Schwefel ist in der Lage, Aromaten zu vernetzen. Es ist dabei davon auszugehen, dass durch den Schwefel eine intermolekulare Alkylgruppenübertragung erfolgt. Unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff erfolgt eine Kondensation der Aromaten. Bei dieser Reaktion entstehen Asphaltene, die im Rückstand a) verbleiben. Die Kondensation kann nur an Aromaten erfolgen, die dazu sterisch in der Lage sind. Die sperrigen Alkylgruppen werden auf Ein-Kern-, bzw. Zwei-Kern-Aromaten übertragen, die durch ihren geringeren Siedepunkt als Destillat gewonnen werden können. Das Destillat wird durch den sich im Reaktionsgemisch bildenden Schwefelwasserstoff analog einer Wasserdampfdestillation ausgetrieben. Durch das sofortige

Entfernen der leicht siedenden Komponenten verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des Destillats. Das Ergebnis des erfindungsgemäßen Verfahrens sind daher die folgenden Fraktionen:

- a) Rückstand mit einem Erweichungspunkt  $> 100^{\circ}\text{C}$ , welcher für den Einsatz im Bitumen geeignet ist oder als Imprägnieröl in der Kohlenwasserstoffelektrodenindustrie verwendet werden kann, oder sich auch zur Herstellung von Graphitfasern eignet; 5
- b) Destillat für Kraftstoffe, enthaltend Aromaten;

[0015] Weiterhin entsteht bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Schwefelwasserstoffgas, das direkt wieder in Claus-Anlagen überführt und zu elementarem Schwefel regeneriert werden kann. 10

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform stammen die aufzuarbeitenden aromatischen Rückstände aus Mineralöl. Bevorzugt werden hoch aromatische Rückstände zur Weiterverarbeitung ausgewählt. So enthalten die aromatischen Rückstände vorzugsweise mehr als 60 Gew.-% Aromaten.

[0017] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Reaktion bei einer Temperatur von mindestens  $180^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt bei einer Temperatur zwischen  $260$  und  $350^{\circ}\text{C}$ . 15

[0018] In einem weiteren bevorzugten Verfahren erfolgt die Reaktion bei einem Druck von 1 bis 10 bar.

[0019] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird als Fraktion a) ein Rückstand gewonnen der vorzugsweise einen Erweichungspunkt  $> 130^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt  $> 200^{\circ}\text{C}$  und besonders bevorzugt  $> 250^{\circ}\text{C}$  aufweist.

[0020] In einem weiteren bevorzugten Verfahren werden die Fraktionen gemessen an der Endausbeute zu folgenden Anteilen gewonnen: 20

- a) 65 bis 85 Gew.-%.
- b) 15 bis 35 Gew.-%,

besonders bevorzugt: 25

- a) 75 bis 90 Gew.-%
- b) 10 bis 15 Gew.-%.

[0021] In dem erfindungsgemäßen Verfahren reagieren vorzugsweise über 98 Gew.-% des eingesetzten elementaren Schwefels zu  $\text{H}_2\text{S}$ , so dass weniger als 2% in der Fraktion a) verbleibt. Der Vorteil des Einsatzes von elementarem Schwefel liegt an dessen sehr hohen Umsetzungen, so dass keine merkliche Erhöhung der Schwefelkonzentration in den Produkten stattfindet. 30

[0022] Die technische Aufgabe wird auch gelöst durch ein mineralölstämmiges Pech und ein Destillat, erhältlich durch das erfindungsgemäße Verfahren. 35

[0023] Weiterhin wird die technische Aufgabe gelöst durch ein mineralölstämmiges Pech mit einem Erweichungspunkt  $> 100^{\circ}\text{C}$ , einem Conradson-Carbon-Rückstand  $> 50$  Gew.-%, wobei das mineralölstämmige Pech weniger als 10 mg/kg polycyclische Kohlenwasserstoffe und weniger als 2 Gew.-% Schwefel aufweist. Damit enthält das mineralölstämmige Pech erheblich weniger polycyclische Kohlenwasserstoffe als vergleichbare Produkte. So enthält handelsübliches Bitumen etwa 50 mg/kg polycyclische Kohlenwasserstoffe. Teerstämmige Produkte haben üblicherweise einen Gehalt von polycyclischen Kohlenwasserstoffen von mehr als 500 mg/kg. 40

[0024] Die technische Aufgabe wird erfindungsgemäß zudem gelöst durch ein Destillat enthaltend Mono-Aromaten, Di-Aromaten und Aromaten mit 3 Kernen. Das erfindungsgemäße Destillat enthält vorzugsweise mehr als 90 Gew.-% Aromaten. Besonders bevorzugt enthält das Destillat:

Mono-Aromaten: 65 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 66 bis 70 Gew.-%, 45

Di-Aromaten: 15 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 19 bis 22 Gew.-%,

Aromaten mit 3 Kernen: 1 bis 2 Gew.-%.

[0025] Das Destillat besitzt bevorzugt einen Siedebeginn von  $100$  bis  $110^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $104^{\circ}\text{C}$  und ein Siedeende von  $400$  bis  $450^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt  $432^{\circ}\text{C}$ .

[0026] Die Siedekurve eines besonders bevorzugten Destillats wird in der nachfolgenden Tabelle 1 wiedergegeben. 50

Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	Komponente in g in 100 g Destillat
120	1,6
150	6,4
180	15,75
210	32,25
240	57,0
270	82,5
300	93,7
330	97,9
360	98,3

Das Destillat entspricht einem Mitteldestillat.

[0027] Die technische Aufgabe wird auch gelöst durch die Verwendung der Fraktion a) bzw. des mineralölstammigen Peches zur Herstellung von Graphitfasern, Kohlenstoffelektroden und Zusätzen für Bitumen. Weiterhin wird das Destillat (Fraktion b)) als Zusatz für Kraftstoffe verwendet. Ebenfalls kann man das Destillat in ein Verfahren zur Herstellung von n-Paraffinen einbringen und ein Einsatzprodukt für Olefinanlagen herstellen. Die Herstellung von n-Paraffinen wird in einer älteren Patentanmeldung DE 199 49 211.5 der Anmelderin beschrieben.

[0028] Das erfindungsgemäße Verfahren wird in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

[0029] 1383 g hoch aromatischer Rückstände aus Erdöl werden in einem Reaktor unter Rühren mit 203,50 g (entspricht 18,4 Gew.-%) elementarem Schwefel versetzt und auf eine Temperatur von 260 bis 300°C gebracht. Bei der Reaktion entsteht ein Gasgemisch enthaltend  $H_2S$ , das aus dem Reaktor geführt und gekühlt wird. Dabei entsteht ein Destillat (Fraktion b)) als klare Flüssigkeit, enthaltend 1 bis 3 Kern-Aromaten. Die Ausbeute des Destillats betrug 20,4 Gew.-%. Als weiteres Produkt entsteht im Reaktor mit einer Ausbeute von 79,6 Gew.-% ein schwerer Rückstand (Fraktion a)) mit einem Erweichungspunkt > 130°C, der keine polycyclischen Aromaten enthält.

[0030] Die Analyse der Fraktionen a) und b) wird in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

	Fraktion a)	Fraktion b)
C [Gew.-%]	92,3	90
H [Gew.-%]	6,6	8,3
N [Gew.-%]		< 0,05
S [Gew.-%]	1,1	1,5

##### Beispiel 2

[0031] Das Verfahren wurde entsprechend Beispiel 1 durchgeführt. Abweichend davon wurden 1638 g hoch aromatischer Rückstände mit 222,00 g elementarem Schwefel versetzt. Man erhält 14,8 Gew.-% Destillat (Fraktion b)) sowie 85,2 Gew.-% Rückstand (Fraktion a)). Die Dichte der Fraktion b) beträgt 0,986 kg/dm<sup>3</sup> bei 20°C. Das durch den gebildeten Schwefelwasserstoff ausgetriebene Destillat (Fraktion b)), sowie der im Reaktor gebildete schwere Rückstand (Fraktion a)) wurden analysiert und die Ergebnisse der Analyse in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

	Fraktion a)	Fraktion b)
C [Gew.-%]	92,2	89,9
H [Gew.-%]	6,4	8,3
S [Gew.-%]	1,5	1,5
Mono-Aromaten		68,3
Di-Aromaten		20,9
3+-Kern-Aromaten*		1,5
Summe Polyaromaten		22,4
Summe Aromaten		90,6

\*3+: Aromaten mit 3 und mehr Kernen  
Alle Angaben in Gew.-%

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufarbeitung von aromatischen Rückständen mittels elementarem Schwefel, wobei die aromatischen Rückstände mit dem zugesetzten, elementaren Schwefel unter Bildung von  $H_2S$  reagieren und mindestens die folgenden Fraktionen gewonnen werden:

- Rückstand mit einem Erweichungspunkt > 100°C und einem Conradson-Carbon-Rückstand von > 50%,
  - Destillat enthaltend Aromaten mit 1 bis 3 Kernen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Destillat durch das in der Reaktion gebildete  $H_2S$  ausgetrieben wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatischen Rückstände aus Mineralöl stammen.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatischen Rückstände mehr als 80 Gew.-% Aromaten aufweisen.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einer Temperatur von mindestens 180°C erfolgt. 5
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 260 und 350°C erfolgt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einem Druck von 1 bis 10 bar erfolgt. 10
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Fraktion a) ein Rückstand gewonnen wird, der einen Erweichungspunkt > 130°C aufweist.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Fraktion a) ein Rückstand gewonnen wird, der einen Erweichungspunkt > 200°C aufweist.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Fraktion a) ein Rückstand gewonnen wird, der einen Erweichungspunkt > 250°C aufweist. 15
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Fraktionen gemessen an der Endausbeute zu folgenden Anteilen gewonnen werden:
  - a) 65 bis 85 Gew.-%
  - b) 15 bis 35 Gew.-%. 20
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Fraktionen gemessen an der Endausbeute zu folgenden Anteilen gewonnen werden:
  - a) 75 bis 90 Gew.-%
  - b) 10 bis 15 Gew.-%.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass über 98% des elementaren Schwefels zu H<sub>2</sub>S reagiert, und weniger als 2% in der Fraktion a) verbleibt. 25
14. Mineralölstämmiges Pech erhältlich durch ein Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 13.
15. Destillat erhältlich durch ein Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 13.
16. Mineralölstämmiges Pech mit einem Erweichungspunkt > 100°C und einem Conradson-Carbon-Rückstand von > 50%, dadurch gekennzeichnet, dass es weniger als 10 mg/kg polycyclische Kohlenwasserstoffe und weniger als 2% Schwefel enthält. 30
17. Destillat enthaltend, Mono-Aromaten, Di-Aromaten und Aromaten mit 3 Kernen.
18. Destillat nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass es mehr als 90 Gew.-% Aromaten enthält.
19. Destillat nach Anspruch 17 oder 18, gekennzeichnet durch den Gehalt an
 

Mono-Aromaten: 65 bis 75 Gew.-%	35
Di-Aromaten: 15 bis 25 Gew.-%	
Aromaten mit 3 Kernen: 1 bis 2 Gew.-%.	
20. Destillat nach den Ansprüchen 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es enthält:
 

Mono-Aromaten: 66 bis 70 Gew.-%	
Di-Aromaten: 19 bis 22 Gew.-%	40
Aromaten mit 3 Kernen: 1 bis 2 Gew.-%.	
21. Verwendung der aus dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 13 gewonnenen Fraktion a), sowie des mineralölstämmigen Peches gemäß den Ansprüchen 14 und 16 zur Herstellung von Graphitfasern, Kohlenstoffwerkstoffen, Zusätzen für Bitumen und Kohlenstoffelektroden.
22. Verwendung der aus dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 13 gewonnenen Fraktion b), sowie des Destillates gemäß den Ansprüchen 15 und 17 bis 20 als Zusatz für Kraftstoffe oder für die Herstellung von n-Paraffinen. 45

50

55

60

65

- Leerseite -